

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04268304 A**

(43) Date of publication of application: **24 . 09 . 92**

(51) Int. Cl.

C08F 2/10
C08F 20/06

(21) Application number: **03050188**

(22) Date of filing: **25 . 02 . 91**

(71) Applicant: **TOAGOSEI CHEM IND CO LTD**

(72) Inventor: **TANAKA MINORU**
KOYAMA SHOZO

**(54) PRODUCTION OF LOW-MOLECULAR WEIGHT
(METH)ACRYLIC ACID SALT POLYMER**

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce a low-molecular weight (meth)acrylic acid salt polymer by a simple process without using any chain transfer agent emitting an odor while preventing a highly concentrated aqueous solution

of the polymer from being colored.

CONSTITUTION: A monomer such as acrylic acid is polymerized while adding the monomer and a peroxide polymerization initiator to a heated aqueous alkali solution, whereby the purpose low-molecular weight (meth)acrylic acid salt polymer can efficiently be produced.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

(c)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-268304

(43) 公開日 平成4年(1992)9月24日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 2/10	M B C	7442-4 J		
20/06	M L N	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平3-50199

(22) 出願日 平成3年(1991)2月25日

(71) 出願人 000003034

東亜合成化学工業株式会社
東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72) 発明者 田中 健

愛知県名古屋市港区昭和町17番地の23東亜
合成化学工業株式会社名古屋工場内

(72) 発明者 小山 昌三

愛知県名古屋市港区昭和町17番地の23東亜
合成化学工業株式会社名古屋工場内

(54) 【発明の名称】 低分子量 (メタ) アクリル酸塩系重合体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 低分子量の (メタ) アクリル酸塩系重合体の高濃度の水溶液を着色の発生を抑え、臭気の原因となる連鎖移動剤を使用せず、簡略な工程で製造する方法を提供しようとするものである。

【構成】 アクリル酸等の単量体を加熱アルカリ水溶液に過酸化物系重合開始剤とともに添加しながら重合する。

【効果】 本発明によれば目的とする低分子量 (メタ) アクリル酸塩系重合体を効率よく製造することができる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリル酸又はメタクリル酸を主体とする単量体を過酸化物系重合開始剤とともに加熱アルカリ水溶液中に添加しながら重合させることを特徴とする低分子量（メタ）アクリル酸塩系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は低分子量（メタ）アクリル酸塩系重合体の製造方法に関するもので、着色の少ない低分子量（メタ）アクリル酸塩系重合体を、高濃度の水溶液として、高い生産性で得られることを特長とし、得られた低分子量（メタ）アクリル酸塩系重合体は、顔料の分散剤として製紙又は塗料業界で、清浄剤として水処理業界で、ビルダーとして洗剤業界でという様に利用されるものであり、本発明はこれらの業界及びその製造を行う化学業界で幅広く利用されるものである。

【0002】

【従来技術】 一般に、低分子量（メタ）アクリル酸塩系重合体（以下代表的な化合物であるアクリル酸ソーダ低重合体で代表させて説明する）は、アクリル酸を水溶液重合することによりアクリル酸低重合体水溶液を得た後に、該水溶液を苛性ソーダで中和するという方法やアクリル酸エステル類を有機溶媒中で重合し、その後、溶媒除去とケン化とを行う方法により製造されている。

【0003】 前記方法により高濃度のアクリル酸低重合体水溶液を得ることは難しく、例えば、高濃度のアクリル酸水溶液で重合を行うと、分子量の高いアクリル酸重合体得られるだけであり、溶媒中で重合する方法は、高価な有機溶媒を必要とするうえ、有機溶媒の完全な除去は殆ど不可能であるため、有機溶媒が重合体水溶液中に残存し臭気発生の原因となるばかりでなく、低重合度化も十分とはいえないものである。

【0004】 そのため、高濃度のアクリル酸ソーダ低重合体水溶液を得る方法として各種の方法が提案されてきている。例えば、① 重合時間を長くする。② 重合開始剤を増量する。③ 連鎖移動剤を使用する。④ 重合温度を高くする。⑤ アクリル酸ソーダ水溶液としてから重合する。⑥ アクリル酸ソーダ水溶液に空気を吹き込みながら重合する。などである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前記の提案のいずれも解決しなければならない以下の様な課題を有しているものである。① 重合時間を長くすることは製造施設・装置の面から制限を受けるだけでなく、当然に製造費の上昇を招く。② 多量の重合開始剤の使用は重合開始剤の断片等、例えば過硫酸塩の場合は芒硝、による製品純分の低下を招く。③ 連鎖移動剤の使用は製品に臭気を付加する、例えばメルカプト系連鎖移動剤による臭気、或いはアルコール等の有機溶媒を用いた場合には重合終了後に該アルコールを除去する工程が必要

2

になる。④ 高温での重合の場合は耐圧装置を用い加圧下に行わなければならない、設備面での制限や、得られる製品が着色する傾向にある。⑤ アクリル酸ソーダを使用する場合はアクリル酸ソーダの溶解度の関係から濃縮工程を採用しなければ36%以上のものは得られない。⑥ 上記⑤と同じ問題を有する他、アクリル酸に応用した場合は、アクリル酸や開始剤、連鎖移動剤等の飛散が伴い、製造操作の面で種々の問題を生ずる。

【0006】 本発明者等は、これらの問題を解決し、着色の少ない高濃度のアクリル酸ソーダ低重合体水溶液を得るべく種々検討を行ったのである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は種々検討した結果、アクリル酸を原料として、有機溶媒等の連鎖移動剤を使用せず、着色の極めて少ない、分子量200から10,000の間の任意の分子量のアクリル酸ソーダ低重合体の高濃度、例えば40%以上の水溶液を、中和工程、加水分解工程或いは脱溶媒工程等を別途設けずに、生産性よく製造し得る方法を見出して本発明を完成したのである。

【0008】 すなわち、本発明は、アクリル酸又はメタクリル酸を主体とする単量体を過酸化物系重合開始剤とともに加熱アルカリ水溶液中に添加しながら重合させることを特徴とする低分子量（メタ）アクリル酸塩系重合体の製造方法に関するものである。

【0009】 本発明において用いられるアクリル酸又はメタクリル酸を主体とする単量体とは、アクリル酸又はメタクリル酸の単独又はそれらの混合物或いはそれらにイタコン酸、マレイン酸等の水溶性ビニル単量体、水溶性を損なわない範囲のその他のビニル単量体との混合物であってよく、最終の製品に求められる特性に応じて選択され、それらの使用及び割合は、当業者にとり公知のものである。

【0010】 重合は、アクリル酸又はメタクリル酸を主体とする単量体を加熱アルカリ水溶液中に添加しながら行うのであり、加熱アルカリ水溶液の温度としては、好ましくは80～100℃、より好ましくは90～100℃である。80℃未満の温度であると重合が円滑に行われない恐れもあり、又、分子量を十分に低くすることが困難になる。

【0011】 アルカリとしては、苛性ソーダ、苛性カリが具体的に挙げられ、加熱アルカリ水溶液としての濃度は、得られる重合体の分子量に大きく作用するので、5重量%以上、好ましくは10重量%以上であり、上限としては飽和水溶液であっても良いが、余り高濃度であると腐食性が強まり、反応器等に特別な仕様が必要になるため、その点からは35重量%以下が好ましい。

【0012】 媒体としての水は、高濃度と低重合度化という矛盾する二つの要求を同時に満足させるために、単量体と略同量（重量比）になる様に管理して重合するの

が望ましい。

【0013】アクリル酸又はメタクリル酸を主体とする単量体と過酸化水素系重合開始剤は、反応の進行具合を見ながら、連続又は断続的に、且つ同時に又は別々に上記の様な温度に加熱されたアルカリ水溶液中に添加し重合させる。

【0014】過酸化水素系重合開始剤としては、アクリル酸又はメタクリル酸の重合で用いられている公知のものが同様に適用されが、本発明にとり好ましいものは、クミルハイドロパーオキサイド、ヘキサンハイドロパーオキサイド、オクタンハイドロパーオキサイド、過酸化水素等のハイドロパーオキサイドであり、特に過酸化水素が好ましい。

【0015】過酸化水素系重合開始剤の使用量としては、単量体100重量部あたり2~10重量部が好ましく、重合時間や目的とする分子量を考慮して決定される。

【0016】重合時間としては4~10時間掛けるのが最適である。

【0017】

【作用】本発明の製造方法は、加熱アルカリ水溶液にアクリル酸又はメタクリル酸を主体とする単量体と過酸化水素系重合開始剤を添加しながら重合させる方法であり、加熱アルカリ水溶液の温度が80℃以上という高温及び強アルカリ性という腐食性の条件下での重合反応であるにもかかわらず、理由は不明であるが、予想される重合開始剤の失活、分解が少なく、得られる重合体は殆ど分解されず、着色も極めて少なく、有機溶媒或いは連鎖移動剤を使用しないにもかかわらず、十分に低重合度のものになり、又、濃縮という別工程を設けずとも濃度の高い水溶液として製品が得られるのである。

【0018】このような結果がどのような作用機構により奏されるのかは不明であるが、従来の常識では考え得なかった方法で、優れた製品が得られるのである。

【0019】

【実施例】以下に本発明を更に具体的に説明するために本発明者等が行った実施例について示す。

【0020】実施例1

5Lのステンレス製反応器にイオン交換水63.6部と濃度48wt%の苛性ソーダ112.2部入れ(苛性ソーダ濃度28.72%)、90℃まで加熱した後、98%アクリル酸100部、過酸化水素7.5部(100%換算)、過硫酸ソーダ3.7部を連続的に8時間掛けて供給し重合させた。得られた重合体水溶液の固形分は4.6%、粘度は119 cps (BM型粘度計)であり、数平均分子量はゲル浸透クロマトグラフ(GPC)で測定した結果、218であった。又、残存する単量体をガスクロマトグラフ(GC)で分析した結果、重合率は99.99であった。又、該重合体の赤外線吸収スペクトルは図1のとおりであり、熱アルカリ内で重合したにも係わらず、該重合体は殆ど分解されることなく、アクリル酸ソーダ重合体の

構造を有している。尚、重合率、数平均分子量の測定は、以下の例においても同様に行った。

【0021】実施例2

反応器内の苛性ソーダ濃度を20%とし、苛性ソーダ残量は単量体等と同様に連続添加した以外は、実施例1と同様に重合を行った。得られた重合体の重合率は99.98%、数平均分子量は525で、粘度は297 cps (BM型粘度計)、固形分は4.5%であった。

【0022】実施例3

10 反応器内の苛性ソーダ濃度を10%とし、苛性ソーダ残量は単量体等と同様に連続添加した以外は、実施例1と同様に重合を行った。得られた重合体の重合率は99.98%、数平均分子量は1155で、粘度は3090 cps (BM型粘度計)、固形分は4.5%であった。

【0023】実施例4

20 反応器に最初に張る水の量を49.8部、過酸化水素を9.7部(100%換算)にした以外は、実施例2と同様に重合を行った。得られた重合体の重合率は99.98%、数平均分子量は1730で、粘度は960 cps (BM型粘度計)、固形分は46.1%であった。

【0024】実施例5

重合温度を80℃にした以外は、実施例2と同様に重合を行った。得られた重合体の重合率は99.98%、数平均分子量は2576で、粘度は2030 cps (BM型粘度計)、固形分は45.7%であった。

【0025】実施例6

30 反応器に最初に張る水の量を70.2部、過酸化水素を3.3部(100%換算)過硫酸ソーダを1.7部にした以外は、実施例2と同様に重合を行った。得られた重合体の重合率は99.99%、数平均分子量は1002で、粘度は547.5 cps (BM型粘度計)、固形分は45.9%であった。

【0026】実施例7

添加する苛性ソーダの添加開始時間を重合開始後2.5時間とした以外は、実施例2と同様に重合を行った。得られた重合体の重合率は99.99%、数平均分子量は237で、粘度は658 cps (BM型粘度計)、固形分は44.9%であった。

【0027】

40 【発明の効果】本発明によれば、低重合度で、重合度分布も狭く、且つ着色の少ない低分子量(メタ)アクリル酸塩系重合体が高濃度水溶液として生産性よく製造することができ、得られた重合体は、その有する優れた特性即ち分散能やキレート能の故に、顔料分散剤、洗剤、清缶剤に広く使用されるものであるため、本発明はそれらを製造する或いは使用する業界において非常に有効なものである。

【図面の簡単な説明】

50 【図1】図1は実施例1で得られた低分子量アクリル酸ソーダ重合体の赤外線吸収スペクトル図である。

【図1】

